

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 3 月 25 日 (25.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/025745 A1(51) 国際特許分類:
43/12, G01R 33/09, G11B 5/39

H01L 43/08,

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西脇 英謙
(NISHIWAKI, Hideaki) [JP/JP]; 〒571-0014 大阪府
門真市千石西町 4-3 6-1 0 5 Osaka (JP). 尾中
和弘 (ONAKA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒663-8005 兵庫
県西宮市下大市西町 8-1 3 Hyogo (JP). 林 信和
(HAYASHI, Nobukazu) [JP/JP]; 〒572-0055 大阪府寝
屋川市御幸東町 3-1 4-4 4 7 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011687

(22) 国際出願日: 2003 年 9 月 12 日 (12.09.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

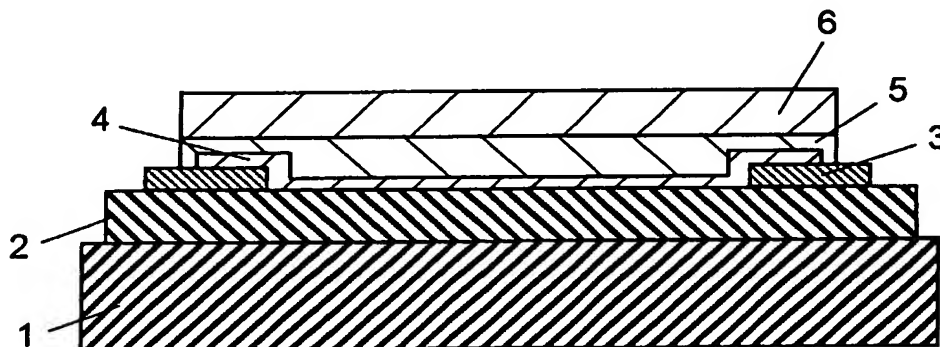
(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-268541 2002 年 9 月 13 日 (13.09.2002) JP
特願2002-268542 2002 年 9 月 13 日 (13.09.2002) JP(74) 代理人: 岩橋 文雄, 外 (IWAHASHI, Fumio et al.); 〒
571-8501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下
電器産業株式会社内 Osaka (JP).(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: MAGNETORESISTANCE EFFECT ELEMENT AND PRODUCTION METHOD AND APPLICATION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 磁気抵抗効果素子およびこの製造方法並びに使用方法



(57) Abstract: A magnetoresistance effect element comprising a metal artificial lattice film (4) consisting of at least two layers of magnetic thin film and metal non-magnetic thin film alternately laminated on part of a substrate (1) and being formed into a specified pattern, a first protection film (5) formed to cover the metal artificial lattice film (4), and a second protection film (6) formed on the first protection film (5), wherein the first protection film (5) has a residual stress of practically zero, and the second protection film (6) consists of a material having a moisture permeation preventing power. Accordingly, the magnetoresistance effect element is free from hysteresis even in a high-temperature condition, small in characteristics deterioration, and excellent in heat resistance and corrosion resistance, and is applicable even in a rigorous environment such as an automobile.

(57) 要約: 本発明の磁気抵抗効果素子は、基板 (1) 上の一部に磁性薄膜と金属非磁性薄膜とが交互に二層以上積層され、所定のパターンに形成された金属人工格子膜 (4) と、金属人工格子膜 (4) を覆って形成された第 1 の保護膜 (5) と、第 1 の保護膜 (5) 上に形成された第 2 の保護膜 (6) とからなり、第 1 の保護膜 (5) は残留応力が実質的に零であり、第 2 の保護膜 (6) は水分の透過阻止能力を有する材料からなる。これにより、高温状態においてもヒステリシスが生じず、特性劣化が小さく、耐熱性、耐侵食性に優れた磁気抵抗効果素子を実現でき、自動車用等の苛酷な環境においても適用できる。



(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明細書

磁気抵抗効果素子およびこの製造方法並びに使用方法

技術分野

- 5 本発明はセンサ等に用いられている磁気抵抗効果素子、特に巨大磁気抵抗効果を利用した磁気抵抗効果素子と、この製造方法および使用方法に関する。

背景技術

- 10 磁気抵抗効果素子は磁界の方向と強さの変化に応じて抵抗値が変化する特性を有する。このような磁気抵抗効果素子を用いたセンサとしては、例えば、バイアス磁石を設置した磁気抵抗効果素子を直列に接続して電圧を印加し、その中点の電圧の変化を外部回路により検出するとともに信号処理することで回転体の回転数を検出する回転検出センサ等が挙げられる。

- 15 磁気抵抗効果素子としては、半導体基板にホール素子と制御回路とを形成したホール IC、ニッケル-鉄合金 (Ni-Fe) またはニッケル-コバルト合金 (Ni-Co) 等の強磁性体薄膜素子を用いたもの、あるいはインジウムアンチモン (InSb) 等の半導体磁気抵抗素子を用いたものがある。これに対して、近年、より大きな磁気抵抗効果を得るために、数 nm 程度の厚みを有する磁性薄膜と非磁性金属薄膜とを交互に積層させた構成の巨大磁気抵抗効果素子 (GMR 素子)
- 20 が回転検出センサや位置検出センサに用いられるようになってきた。

このような磁気抵抗効果素子としては、磁性体膜と金属非磁性薄膜とを積層する構造だけでなく種々の構造が提案されている。以下、上記の磁性体膜と金属非磁性薄膜とを積層する金属人工格子膜構造からなる磁気抵抗効果素子の製造方法について簡単に説明する。

- 25 最初に、基板上にスパッタリングなどにより磁性薄膜と金属非磁性薄膜とを積層し、フォトリソグラフィとエッチングプロセスにより所定のパターン形状にした金属人工格子膜を形成する。この金属人工格子膜の両端部には電圧印加のための電極が形成されており、その中央部には中点電位取り出しのための電極が形成されている。さらに、電極が形成された金属人工格子膜を覆うように保護膜を

形成して、磁気抵抗効果素子が作製される。磁性薄膜と金属非磁性薄膜とを適当な厚みに設定すると、金属非磁性薄膜を介して隣り合う磁性薄膜間に反強磁性結合が働く。このとき、磁性薄膜の磁化方向は互いに逆方向となっている。金属人工格子膜の面に平行に磁界が印加されると、磁性薄膜の磁化の方向は印加された磁界の方向と同じになり、金属人工格子膜の抵抗値は低くなる。このような磁界の印加による抵抗値の変化を検出することでセンサとして利用している。

このような磁気抵抗効果素子を回転検出センサに用いる場合の動作原理について、以下説明をする。

歯車のように周上に一定の間隔で凹凸を形成した磁性回転体に近接して、ハーフブリッジまたはフルブリッジに組んだ金属人工格子膜とバイアス磁界を与えるための永久磁石を設置する。この状態で、磁性回転体を回転させると永久磁石の磁界の向きが凹凸に応じて変化するため、金属人工格子膜に印加される磁界の向きや大きさが変化する。この変化に応じて金属人工格子膜の抵抗値が変化するのでブリッジの midpoint の電圧が変化する。この電圧の変化を外部に接続した処理回路で処理することにより、パルス状の信号として取出すことができ、これによって回転数を検知することができる。

ところで、自動車の電子制御技術が非常に進んできており、自動車を制御するための種々のセンサが要求されている。自動車は屋外で苛酷な環境で使用されるため、自動車用に磁気抵抗効果素子を応用する場合には、エンジンルーム等の苛酷な雰囲気環境下でも特性が安定し、かつ劣化しないことが要求される。

巨大磁気抵抗効果を利用した磁気抵抗効果素子の場合、磁気抵抗変化率が大きいことから自動車用センサとして有望視されている。しかしながら、エンジンルームを含めた高温環境下で、磁気抵抗効果素子とその大きな磁気抵抗変化率を保持し、かつ高信頼性を確保するためには、磁気抵抗効果を直接発現する感磁性膜の高温安定性を改善する必要がある。このためには、感磁性膜自体の材料と保護膜の材料およびその作製工程の改善が課題である。

感磁性材料については種々の検討が行われている。例えば、特開平 8-83937 号公報には、スピナル型磁気抵抗効果素子において、より大きな磁気抵抗の変化率を得るために、磁性薄膜としてニッケル (Ni) を 5~40 原子%、

3

コバルト (C o) を 3 0 ~ 9 5 原子%、残部が鉄 (F e) からなる強磁性薄膜層、
ニッケル (N i) を 2 4 ~ 3 5 原子%、コバルト (C o) を 8 0 ~ 9 0 原子%、
残部が鉄 (F e) からなる強磁性体薄膜、あるいはニッケル (N i) を 2 0 % 原
子以下、コバルト (C o) を 8 0 ~ 9 0 原子%、残部が鉄 (F e) からなる強磁
5 性薄膜層とを用いることが示されている。このような材料を用いることにより磁
気抵抗変化率が大きくなり、かつ耐食性も改善できるとしている。

また、このような磁気抵抗効果素子の信頼性を改善するために保護膜材料およ
びその作製工程についても検討が行われている。例えば、金属人工格子型の磁気
抵抗効果素子の保護膜として、ポリイミドを用いることが特開 2 0 0 1 - 2 0 3
10 4 0 7 号公報に記載されている。ただし、ポリイミドを用いることによる磁気抵
抗効果素子の特性への影響等についてはまったく記載されていない。

さらに、特開平 1 0 - 3 2 6 9 1 9 号公報には、巨大磁気抵抗効果を示す感磁
性膜を用いた磁気抵抗効果素子において、その保護膜としてポリイミドを用いる
ことが示されている。また、そのポリイミドの厚みを変化させることで、磁性膜
15 (磁気抵抗効果膜) に加わる応力を変化させることもできるとしている。また、
ポリイミドと磁性膜 (磁気抵抗効果膜) 間に二酸化ケイ素 (S i O₂) やアルミ
ナ (A l₂O₃) 等の薄膜層を設けて磁性膜 (磁気抵抗効果膜) を二重に保護する
ことについても記載されている。ただし、ポリイミドの厚みを変化させて磁性膜
の応力を変化させる方法として、応力を小さくするためにポリイミドの厚みを薄
20 くすれば磁性膜 (磁気抵抗効果膜) の耐食性の低下につながる。しかしながら、
耐食性を保証できる厚みで応力を小さくする方法については、特に記載されてい
ない。また、二酸化ケイ素 (S i O₂) やアルミナ (A l₂O₃) 等の薄膜層を設
けて磁性膜 (磁気抵抗効果膜) を二重に保護する方法においては、これらの薄膜
層の応力による特性変動が生じる可能性がある。

25 これに対して、本発明者らは従来構成からなる磁気抵抗効果素子を用いると、
室温時に比べて 1 5 0 °C 程度の高湿雰囲気下では磁気抵抗変化率が大幅に低下す
ることを見出した。さらに、このような高温下で長期間保存や使用すると、抵抗
値が経時変化していくことも見出した。

発明の開示

本発明は、上記知見に基づき、耐熱性が良好で、磁気抵抗変化率の大きな特性を有する磁気抵抗効果素子を提供することを目的とする。

5 本発明の磁気抵抗効果素子は、基板と、この基板上の一部に磁性薄膜と金属非磁性薄膜とが交互に二層以上積層され、所定のパターン形状に形成された金属人工格子膜と、この基板上に金属人工格子膜を覆って形成された第1の保護膜と、第1の保護膜上に形成された第2の保護膜とからなり、第1の保護膜は残留応力が実質的に零であり、第2の保護膜は水分の透過阻止能力を有する材料からなる。

10 これにより、150℃程度の高温状態においてもヒステリシスが生じず、特性劣化がなく耐熱性に優れた磁気抵抗効果素子を実現できる。また、耐侵食性にも優れるので、自動車用等の苛酷な環境においても使用可能な磁気抵抗効果素子が得られる。

さらに、本発明の磁気抵抗効果素子は、上記構成において磁性薄膜がニッケル(Ni)、鉄(Fe)およびコバルト(Co)を含む合金からなり、金属非磁性薄膜は銅(Cu)または銀(Ag)のいずれかである構成からなる。これにより、15 磁気抵抗変化率を大きくでき、十分な出力を得ることが可能な磁気抵抗効果素子を実現できる。

また、本発明の磁気抵抗効果素子は、基板と、この基板上の一部に磁性薄膜と金属非磁性薄膜とが少なくとも二層以上積層され、所定のパターン形状に形成された金属人工格子膜と、基板上に金属人工格子膜を覆って形成された保護膜とからなり、磁性薄膜はニッケル(Ni)、鉄(Fe)およびコバルト(Co)からなり、その原子数による組成比はニッケル(Ni)が1～5原子%、コバルト(Co)が50～95原子%、残部が鉄(Fe)からなる合金膜とした構成である。20

これにより、高温下においても磁気抵抗変化率が劣化することがなく、しかも特性の経時変化を非常に少なくすることができる。これは、ニッケル(Ni)の組成比を小さくしたことで、高温下において生じやすいニッケル(Ni)の拡散を抑制できることによるものと推察している。25

また、本発明の磁気抵抗効果素子は、上記構成において磁性薄膜の原子数による組成比がニッケル(Ni):コバルト(Co):鉄(Fe):=4:90:6から

5

なる合金膜であることを特徴とする。これにより、耐熱性に優れ、かつ磁性薄膜に起因するヒステリシスも生じなくすることができ、高温安定性の良好な磁気抵抗効果素子を実現できる。

5 また、本発明の磁気抵抗効果素子は、上記構成において金属非磁性薄膜は銅 (Cu) または銀 (Ag) のいずれかからなることを特徴とする。これにより、磁気抵抗変化率を大きくでき、十分な出力を得ることが可能な磁気抵抗効果素子を実現できる。

10 また、本発明の磁気抵抗効果素子は、保護膜が金属人工格子膜上を含む基板上に形成された第1の保護膜と、第1の保護膜上に形成された第2の保護膜とからなり、第1の保護膜は残留応力が実質的に零であり、第2の保護膜は水分の透過阻止能力を有する材料からなることを特徴とする。これにより、耐熱性と耐食性に優れ、ヒステリシスによる特性劣化が生じない磁気抵抗効果素子を実現できる。

15 また、本発明の磁気抵抗効果素子は、第1の保護膜が一酸化ケイ素 (SiO)、二酸化ケイ素 (SiO₂)、窒化ケイ素 (SiN_x) または窒化酸化ケイ素 (SiON) のいずれかからなり、第2の保護膜はポリイミドからなることを特徴とする。これにより、これにより、耐熱性と耐食性に優れ、ヒステリシスによる特性劣化が生じない磁気抵抗効果素子を実現できる。

20 また、本発明の磁気抵抗効果素子は、磁性薄膜の磁歪が零であることを特徴とする。これにより、磁性薄膜に起因するヒステリシスの発生を防止し、高温でも特性の安定な磁気抵抗効果素子を実現できる。

また、本発明の磁気抵抗効果素子は、基板がセラミックスからなることを特徴とする。これにより、安価で高温下での使用に適する磁気抵抗効果素子を実現できる。

25 また、本発明の磁気抵抗効果素子は、基板がガラスをグレーズしたグレーズドセラミックス基板であり、金属人工格子膜はガラス層上に形成されている構成からなる。これにより、表面平滑性の良好なセラミックス基板が得られるので金属人工格子膜を形成しても、特性バラツキが小さく、かつ製造歩留まりを改善できる。

また、本発明の磁気抵抗効果素子は、ガラス層に含まれるナトリウムイオン (Na

a⁺)、カリウムイオン (K⁺)、塩素イオン (Cl⁻) の混入量はいずれも 10 ppm 以下であることを特徴とする。これにより、これらのイオン混入による金属人工格子膜の抵抗値および磁気特性の変化を防止することができる。

5 また、本発明の磁気抵抗効果素子は、第 1 の保護膜に含まれるナトリウムイオン (Na⁺)、カリウムイオン (K⁺)、塩素イオン (Cl⁻) の混入量はいずれも 10 ppm 以下であることを特徴とする。これにより、これらのイオン混入による金属人工格子膜の抵抗値および磁気特性の変化を防止することができる。

10 また、本発明の磁気抵抗効果素子の製造方法は、基板上の一部に磁性薄膜と金属非磁性薄膜とが交互に二層以上積層され、かつ所定のパターン形状の金属人工格子膜を形成する工程と、基板上に金属人工格子膜を覆い、かつ残留応力が実質的にゼロである第 1 の保護膜を形成する工程と、第 1 の保護膜上に水分の透過阻止能力を有する第 2 の保護膜を形成する工程とを含む方法からなる。これにより、耐食性に優れ、保護膜に起因するヒステリシスが生じない磁気抵抗効果素子を製造することができる。

15 また、本発明の磁気抵抗効果素子の製造方法は、金属人工格子膜を構成する磁性薄膜がニッケル (Ni)、コバルト (Co) および鉄 (Fe) からなる合金であって、その原子数による組成比はニッケル (Ni) が 1～5 原子%、コバルト (Co) が 50～95%、残部が鉄 (Fe) であり、金属非磁性膜が銅 (Cu) または銀 (Ag) であり、これらを交互に積層することを方法からなる。これにより、
20 耐熱性および耐侵食性に優れ、少なくとも第 1 の保護膜に起因するヒステリシスが生じない磁気抵抗効果素子を得ることができる。

また、本発明の磁気抵抗効果素子の製造方法は、第 1 の保護膜を形成する工程がスパッタリング法または蒸着法により基板温度を 200℃～250℃の範囲に設定して、一酸化ケイ素 (SiO)、二酸化ケイ素 (SiO₂)、窒化ケイ素 (SiN_x) または窒化酸化ケイ素 (SiON) のいずれかを形成する方法からなる。
25 これにより、量産性のよい成膜方法により、耐侵食性に優れ、かつ保護膜に起因するヒステリシスが生じない磁気抵抗効果素子を得ることができる。

また、本発明の磁気抵抗効果素子は、150℃以上の環境で使用することを特徴とする。これにより、高温下においても室温と同等の抵抗値変化率が得られ、

また、金属人工格子膜の特性の経時変化を小さくできる。。

また、本発明の磁気抵抗効果素子の使用方法は、磁気抵抗効果素子を150℃以上の環境で使用方法であって、高温下でも磁気抵抗変化率の低下が小さく、安定して使用することかできる。

5

図面の簡単な説明

図1Aは、本発明の実施の形態の磁気抵抗効果素子の平面図

図1Bは、図1Aに示すA-A線に沿った断面図

図2は、同実施の形態の磁気抵抗効果素子の金属人工格子膜の詳細構造を説明

10 するための断面図

図3は、同実施の形態の金属人工格子膜を4つ用いてブリッジ回路構成に作製した磁気抵抗効果素子を示す模式図

発明を実施するための最良の形態

15 以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら詳細に説明する。

図1Aは、本発明の実施の形態にかかる磁気抵抗効果素子の平面図で、図1Bは、図1Aに示すA-A線に沿った断面図である。図2は、図1Aおよび図1Bに示す磁気抵抗効果素子の金属人工格子膜部分の詳細構造を説明するための断面図である。なお、図1A、図1B および図2において、同じ要素については同じ符号を付している。

20

本実施の形態の磁気抵抗効果素子は、磁性膜と金属非磁性膜とが積層してなる金属人工格子膜を感磁性膜として用いた構造である。板状の基板1の一方の面にはガラス層2がグレーズされている。この基板1としては、アルミナセラミックス、ジルコニアセラミックス、ガラスとアルミナとの混合セラミックス等、酸化物粉末や窒化物粉末等を焼結して作製するセラミックスであれば使用可能である。

さらに、基板1としてシリコンウエハ、ガラス板、石英板または非常に緻密に焼結して鏡面状態としたセラミックス板を用いることもできる。ただし、シリコンは絶縁材ではないので、特に自動車用等の高温で使用する場合には、基板の抵抗値が下がることにより磁気抵抗効果が劣化するため、絶縁層を設ける必要がある。

25

なお、アルミナセラミックスは、ガラス層をグレーズすることで平滑な表面を得ることができ、しかも安価であることから好適な基板である。

また、グレーズするガラス層 2 としては、ホウケイ酸鉛ガラスや無アルカリ、無鉛のホウケイ酸ガラス等、セラミックス表面にグレーズする材料として一般的に用いられているもので、アルカリ、塩素 (C 1) を含まないものであれば使用可能である。

取出し電極 3 は、基板 1 のガラス層 2 上に 4 個設けられており、金属人工格子膜 4 と一部が導通し、外部機器 (図示せず) に接続するための端子として作用する。この取出し電極 3 はニクロム (N i C r) 合金が好適であるが、金 (A u)、銅 (C u)、ニッケル (N i) 等、一般に配線用導体として用いられている材料であれば使用可能である。

金属人工格子膜 4 は、ガラス層 2 上および取出し電極 3 の一部面上に図示するように短冊形状に形成されており、四隅に設けられた取出し電極 3 とそれぞれ電気的に接続されている。なお、本実施の形態のような接続構成はブリッジ回路とよばれ、検出方法は以下のように行う。すなわち、対角線上にあるある 2 つの電極 3 に電圧を印加し、残りの 2 つの電極 3 間の差動出力を電圧として取出すことで磁界の変化を検出する構成である。

この金属人工格子膜 4 は、図 2 からわかるように、磁性薄膜 7 と金属非磁性薄膜 8 とが積層された構造からなる。本実施の形態の磁気抵抗効果素子の金属人工格子膜 4 では、磁性薄膜 7 と金属非磁性薄膜 8 とをそれぞれ二層積層して四層構成としているが、積層数はこれには限定されない。三層以上であってもよく、磁気抵抗変化率を大きくするためには 10 層程度とすることが望ましい。

磁性薄膜 7 は、ニッケル (N i)、鉄 (F e) およびコバルト (C o) からなる合金である。その組成比は、原子数%で表示して、コバルト (C o) が 50 原子% ~ 95 原子%、ニッケル (N i) が 1 原子% ~ 5 原子%、残部を鉄 (F e) とすれば磁気抵抗変化率を大きくでき、かつ耐食性を向上できる点で望ましい。好ましくは、ニッケル (N i) が 1 原子% ~ 4 原子%とすることがよい。このニッケル (N i) 組成範囲とすれば、経時変化特性がさらに改善される。これは、高温雰囲気下においてのニッケル (N i) の拡散が抑制されることによるものと推測

している。また、この組成比としては、磁歪が0となる条件に設定することが好ましい。さらに好ましくは、ニッケル (Ni) : 鉄 (Fe) : コバルト (Co) = 4 : 6 : 90の原子数組成比がよい。この組成比であれば、磁歪が0となり、磁気抵抗変化率も大きく、かつ、耐熱性も大きく改善される。

- 5 金属非磁性薄膜8は、銅 (Cu) または銀 (Ag) を用いることが望ましい。この磁性薄膜7と金属非磁性薄膜8とを積層し、所定のパターン形状に加工することにより金属人工格子膜4が形成されている。

- 第1の保護膜5は、金属人工格子膜4を覆うように形成されており、一酸化ケイ素 (SiO)、二酸化ケイ素 (SiO₂)、窒化ケイ素 (SiN_x) または窒化酸化ケイ素 (SiON) から選択された一つの材料を用いて形成されている。この
10 第1の保護膜5は、製膜時の温度条件を適当に設定することにより残留応力が零となるように形成されている。第2の保護膜6は第1の保護膜5上に形成されており、ポリイミドが適した材料であるが、半導体の表面保護膜として用いられる有機材料であれば使用可能である。第1の保護膜5と第2の保護膜6とは、図示
15 するように本実施の形態では、ほぼ金属人工格子膜4のみを覆うように形成されており、このように形成することにより応力の影響をより低減できる。

- 二層構成の保護膜とした場合の作用効果について説明する。自動車用として用いる場合には苛酷な環境に耐えることが要求される。しかし、このような条件下では、従来用いられてきたポリイミドを保護膜とした構成の場合、耐熱性は良好
20 であるが、磁気抵抗効果素子にヒステリシスが生じて所望の磁気抵抗変化が得られなくなることを見出した。これは、金属人工格子膜4を磁歪が零となる条件で作製して、金属人工格子膜4自体としてはヒステリシスが発生しないようにしても生じることがわかった。この原因について調査したところ、ポリイミドの硬化時に残留応力が生じ、金属人工格子膜4がこの影響を受けるためであることがわ
25 かった。

第1の保護膜5として、例えば二酸化ケイ素 (SiO₂) をスパッタリングまたは蒸着により形成すると、通常は圧縮応力を生じる。しかしながら、本発明者らは、後述するように成膜時に基板温度を200℃～250℃に設定すれば、残留応力を零にすることができることを見出した。この結果、金属人工格子膜4へ

加わる応力を零にすることができる。また、第2の保護膜6として、例えばポリイミドを用いた場合、硬化時にポリイミドは応力を発生するが、この応力は第1の保護膜5により吸収されてしまい、金属人工格子膜4には実質的には殆ど影響を与えない。この結果、保護膜に起因するヒステリシスを無くすることができる。

- 5 なお、ここで「応力を実質的に零にする」と記載したが、これは基板のそりを測定して応力を計算する方法等の一般的な応力測定方式で測定したときにほぼ零となる状態で、かつ金属人工格子膜がヒステリシスを生じない程度の大きさ、という意味で用いている。

- 10 また、第2の保護膜6は、例えばポリイミドを用いることもできるので自動車用等の高温、多湿な環境においても金属人工格子膜4を十分に保護し、磁気抵抗効果素子の信頼性を確保することができる。

次に、本実施の形態の磁気抵抗効果素子の製造方法について説明する。

- 15 アルミナ等のセラミックスの表面にガラスフリットを用いてグレーズし、ガラス層2が形成された基板1を用意する。この基板1のガラス層2上に取出し電極3を図示するようなパターン形状となるようにマスク蒸着で形成する。なお、取出し電極3のパターン形状が複雑な場合は、マスクを用いずに全面に取出し電極となる薄膜を蒸着した後、フォトリソプロセスとエッチングプロセスとを用いて所定のパターン形状を得る方法としてもよい。また、取出し電極となる薄膜はスパッタリングにより形成してもよい。

- 20 次に、ガラス層2上に取出し電極3の一部と重なるように、磁性薄膜7と金属非磁性薄膜8とをスパッタリングにより所定の厚みを形成しながら、交互に積層する。積層数は全部で10層程度あれば、十分な磁気抵抗変化率を得ることができる。金属人工格子膜4は、このようにして積層され、所定の形状に作製される。なお、金属人工格子膜4はガラス層2上の全面に形成されるのではなく、所定の
- 25 パターン形状に形成する必要がある。この形成方法としては、磁性薄膜7と金属非磁性薄膜8を形成する際に、これらの薄膜が所定のパターン形状に形成されるようにマスクを用いて成膜する、いわゆるマスク成膜方式でもよい。また、ガラス層2上に磁性薄膜7と金属非磁性薄膜8の所定の積層膜を形成した後に、フォトリソプロセスとエッチングプロセスにより所定のパターン形状にエッチング加

工してもよい。そのエッチング方法としては、ウエットエッチング、ドライエッチングだけでなくイオンミリング等の方法を用いることもできる。

次に、第1の保護膜5を形成する。この形成方法としては、スパッタリングまたは蒸着により一酸化ケイ素 (SiO)、二酸化ケイ素 (SiO_2)、窒化ケイ素 (SiN_x) または窒化酸化ケイ素 (SiON) から選択された一つの材料を用いて形成する。成膜時に、基板温度を 200°C から 250°C に設定することにより、内部の残留応力を零とすることができる。

さらにこの後、第1の保護膜5上に第2の保護膜6を形成する。第2の保護膜6としては、例えばポリイミド樹脂をスピコートにより塗布し、 300°C で加熱して硬化させればポリイミドを保護膜とした構成を得ることができる。このような製造方法により本実施の形態の磁気抵抗効果素子が作製される。

以下、この磁気抵抗効果素子の動作について説明する。金属人工格子膜4は加わった磁界の向きとその大きさによって、電気抵抗値が変わるという特性を有している。したがって、被検出部材の位置によって磁界の向きや磁界の大きさが変わると、被検出部材の位置に対応して金属人工格子膜4の電気抵抗値が変化する。この結果、被検出部材の位置検出が可能となる。

実際の使用にあたっては、無磁界状態での抵抗値のバラツキや温度による抵抗値変化等の影響を受けないように4つ以上の金属人工格子膜4をブリッジ回路に構成して用いることが多い。または、2つの金属人工格子膜4を直列に接続し、中点電位を取出すハーフブリッジ回路にして用いることもある。

図3は、このような金属人工格子膜を4つ用いてブリッジ回路構成に作製した磁気抵抗効果素子を示す図である。図3において、金属人工格子膜4a、4bの一端は取出し電極3bに共通して接続されている。また、金属人工格子膜4c、4dの一端は同様に取出し電極3cに共通して接続されている。また、金属人工格子膜4a、4cの他端同士は共通して接続され、取出し電極3aに接続されている。金属人工格子膜4b、4dの他端同士も同様に共通して接続され、取出し電極3dに接続されている。このように接続することで、ブリッジ回路を構成した磁気抵抗効果素子が作製される。この磁気抵抗効果素子の作製は、ガラス層2上に金属人工格子膜4を4つ配置させておき、これらを所定の配線パターンで電

氣的に接続すればよい。このとき、配線パターンは取出し電極と同じ材料で、同時に作製すれば効率的に製造することができる。このようなブリッジ回路構成とすれば、温度変動や抵抗値バラツキをキャンセルすることができるので、高精度で、かつ温度安定性を大幅に改善することができる。

- 5 上記したように、本実施の形態の磁気抵抗素子は、150℃程度の高温状態においても磁気抵抗変化率が大きく、かつヒステリシスを生じないので自動車のエンジンルーム等の苛酷な環境で使用する事ができる。

10 なお、基板としてアルミナのような剛体を用いることで、使用時に基板に外力が加わっても、基板がその外力を吸収し、金属人工格子膜に応力が加わることを防止できる。なお、ここで、「剛体」とは「可撓体」に対する用語として用いており、通常の使用時の外力に対する内部変形が実用上無視できる程度に小さいものを意味するものである。

15 また、グレーズするガラス層の厚みは平滑な面を得られる厚みであれば、特に制約はない。一般的なアルミナ等のセラミックスでは、表面凹凸が比較的大きいため、平滑な表面を得るためには10μm以上の厚みとすることが要求される。実際に、ガラス層の厚みを種々変えた基板を用いて磁気抵抗効果素子を作製し、P C B T試験を温度121℃、湿度80%、2気圧の高温多湿環境下で行い、磁気抵抗変化率の劣化特性を評価した。その結果、10μm以上の厚みとすれば劣化が生じないようにできることが見出された。一方、ガラス層の厚みを厚くすると生産性が低下するだけでなく、応力が大きくなり基板にそりが生じるので好ましくない。これらの点から、ガラス層の厚みは10μm～40μm程度とすることが好ましい。さらに、製造のバラツキ等を考慮すると20μm以上がより好ましい。

25 また、ガラス層中にナトリウムイオン (Na^+)、カリウムイオン (K^+)、塩素イオン (Cl^-) が含まれていると、特に高温下において金属人工格子膜中に拡散して金属人工格子膜中の元素と結合し、その特性を変化させてしまうことがわかった。これらの含有量について、上限値を実験により求めたところ、それぞれ10ppm以下にすれば、150℃程度の実用条件においても磁気抵抗変化率の劣化が生じなくなることが見出された。

なお、基板1としてシリコンウエハを用いる場合には、基板表面に形成する絶縁層中のナトリウムイオン (Na^+)、カリウムイオン (K^+)、塩素イオン (Cl^-) の含有量をそれぞれ10 ppm以下にできる材料および成膜法を選択する必要がある。また、基板1として、ガラス板、石英板あるいは鏡面状態のセラミックス板上に直接金属人工格子膜4を形成する場合には、これらの材料中のナトリウムイオン (Na^+)、カリウムイオン (K^+)、塩素イオン (Cl^-) の含有量をそれぞれ10 ppm以下とすることが必要である。すなわち、金属人工格子膜4と接する基板1またはガラス層2中のナトリウムイオン (Na^+)、カリウムイオン (K^+)、塩素イオン (Cl^-) の含有量をそれぞれ10 ppm以下とすればよい。

さらに、第1の保護膜においても同様に、膜中にナトリウムイオン (Na^+)、カリウムイオン (K^+)、塩素イオン (Cl^-) が含まれていると、特に高温下において金属人工格子膜中に拡散して金属人工格子膜中の元素と結合し、その特性を変化させてしまう。したがって、これらの含有量についても10 ppm以下にすればよいことがわかった。

なお、ガラス層中および第1の保護膜中の両方ともにナトリウムイオン (Na^+)、カリウムイオン (K^+)、塩素イオン (Cl^-) の含有量をそれぞれ10 ppm以下にすれば、より特性劣化を改善できる。また、製造工程中に汚染により混入するナトリウムイオン (Na^+)、カリウムイオン (K^+)、塩素イオン (Cl^-) についても防止すれば、さらに安定化できる。

なお、本実施の形態のように保護膜を二層設ける構成でなく、保護膜が一層の場合には、この一層のみの保護膜が含有するナトリウムイオン (Na^+)、カリウムイオン (K^+)、塩素イオン (Cl^-) の含有量をそれぞれ10 ppm以下とすればよい。同様に、保護膜を三層以上設ける構成の場合には、少なくとも金属人工格子膜4に接する保護膜が含有するナトリウムイオン (Na^+)、カリウムイオン (K^+)、塩素イオン (Cl^-) の含有量をそれぞれ10 ppm以下とすればよい。すなわち、金属人工格子膜と接する保護膜中のナトリウムイオン (Na^+)、カリウムイオン (K^+)、塩素イオン (Cl^-) の含有量をそれぞれ10 ppm以下とすればよい。

以上のように、本実施の形態の磁気抵抗効果素子は、自動車等の高温多湿な環境下でも使用が可能であり、150℃以上、ポリイミド等の樹脂の長期間の耐熱温度である200℃以下の環境でも使用することができる。

5 産業上の利用可能性

本発明にかかる磁気抵抗効果素子は、高温状態においてもヒステリシスが生じず、特性劣化が小さく、耐熱性、耐食性にも優れるので、自動車用等の苛酷な環境において使用するセンサ等として有用である。

請求の範囲

1. 基板と、この基板上の一部に磁性薄膜と金属非磁性薄膜とが交互に二層以上積層され、所定のパターン形状に形成された金属人工格子膜と、前記基板上に前記金属人工格子膜を覆って形成された第1の保護膜と、前記第1の保護膜上に形成された第2の保護膜とからなり、前記第1の保護膜は残留応力が実質的に零であり、前記第2の保護膜は水分の透過阻止能力を有する材料からなることを特徴とする磁気抵抗効果素子。
5
2. 前記磁性薄膜はニッケル (Ni)、鉄 (Fe) およびコバルト (Co) を含む合金からなり、前記金属非磁性薄膜は銅 (Cu) または銀 (Ag) のいずれかで
10 あることを特徴とする請求項1記載の磁気抵抗効果素子。
3. 基板と、この基板上の一部に磁性薄膜と金属非磁性薄膜とが少なくとも二層以上積層され、所定のパターン形状に形成された金属人工格子膜と、前記基板上
15 に前記金属人工格子膜を覆って形成された保護膜とからなり、前記磁性薄膜はニッケル (Ni)、鉄 (Fe) およびコバルト (Co) を含み、その原子数による組成比はニッケル (Ni) が1～5原子%、コバルト (Co) が50～95原子%、残部が鉄 (Fe) からなる合金膜であることを特徴とする磁気抵抗効果素子。
- 20 4. 前記磁性薄膜の原子数による組成比がニッケル (Ni) : コバルト (Co) : 鉄 (Fe) : = 4 : 90 : 6 からなる合金膜であることを特徴とする請求項3に記載の磁気抵抗効果素子。
5. 前記金属非磁性薄膜は銅 (Cu) または銀 (Ag) のいずれかからなることを
25 を特徴とする請求項3または請求項4に記載の磁気抵抗効果素子。
6. 前記保護膜は前記金属人工格子膜上を含む前記基板上に形成された第1の保護膜と、前記第1の保護膜上に形成された第2の保護膜とからなり、前記第1の保護膜は残留応力が実質的に零であり、前記第2の保護膜は水分の透過阻止能力

を有する材料からなることを特徴とする請求項 3 から請求項 5 までのいずれかに記載の磁気抵抗効果素子。

7. 前記第 1 の保護膜は一酸化ケイ素 (SiO)、二酸化ケイ素 (SiO_2)、窒
5 化ケイ素 (SiN_x) または窒化酸化ケイ素 (SiON) のいずれかからなり、
前記第 2 の保護膜はポリイミドからなることを特徴とする請求項 1 または請求項
6 に記載の磁気抵抗効果素子。

8. 前記磁性薄膜は磁歪が零であることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 まで
10 のいずれかに記載の磁気抵抗効果素子。

9. 前記基板はセラミックスからなることを特徴とする請求項 1 または請求項 3
に記載の磁気抵抗効果素子。

15 10. 前記基板はガラスがグレーズされたグレーズドセラミックス基板であり、
前記金属人工格子膜は前記ガラス層上に形成されていることを特徴とする請求項
9 に記載の磁気抵抗効果素子。

11. 前記ガラス層に含まれるナトリウムイオン (Na^+)、カリウムイオン (K
20 $^+$)、塩素イオン (Cl^-) の混入量はいずれも 10 ppm 以下であることを特徴
とする請求項 10 に記載の磁気抵抗効果素子。

12. 前記第 1 の保護膜に含まれるナトリウムイオン (Na^+)、カリウムイオン
(K^+)、塩素イオン (Cl^-) の混入量はいずれも 10 ppm 以下であることを
25 特徴とする請求項 1、請求項 6 または請求項 7 に記載の磁気抵抗効果素子。

13. 基板上の一部に磁性薄膜と金属非磁性薄膜とが交互に二層以上積層され、
かつ所定のパターン形状の金属人工格子膜を形成する工程と、前記基板上に前記
金属人工格子膜を覆い、かつ残留応力が実質的に零である第 1 の保護膜を形成す

る工程と、前記第1の保護膜上に水分の透過阻止能力を有する第2の保護膜を形成する工程とを含む磁気抵抗効果素子の製造方法。

14. 前記金属人工格子膜は、前記磁性薄膜がニッケル(Ni)、コバルト(Co)および鉄(Fe)からなる合金であって、その原子数による組成比は前記ニッケル(Ni)が1～5原子%、コバルト(Co)が50～95%、残部が鉄(Fe)であり、前記金属非磁性膜が銅(Cu)または銀(Ag)を交互に積層することを特徴とする請求項13に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

10 15. 前記第1の保護膜を形成する工程は、スパッタリング法または蒸着法により前記基板の温度を200℃～250℃の範囲に設定して、一酸化ケイ素(SiO)、二酸化ケイ素(SiO₂)、窒化ケイ素(SiN_x)または窒化酸化ケイ素(SiON)のいずれかを形成することを特徴とする請求項13に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

15

16. 150℃以上の環境で使用することを特徴とする請求項1または請求項3に記載の磁気抵抗効果素子。

20 17. 請求項1または請求項6に記載の磁気抵抗効果素子を150℃以上の環境で使用する磁気抵抗効果素子の使用方法。

1/3

FIG. 1A

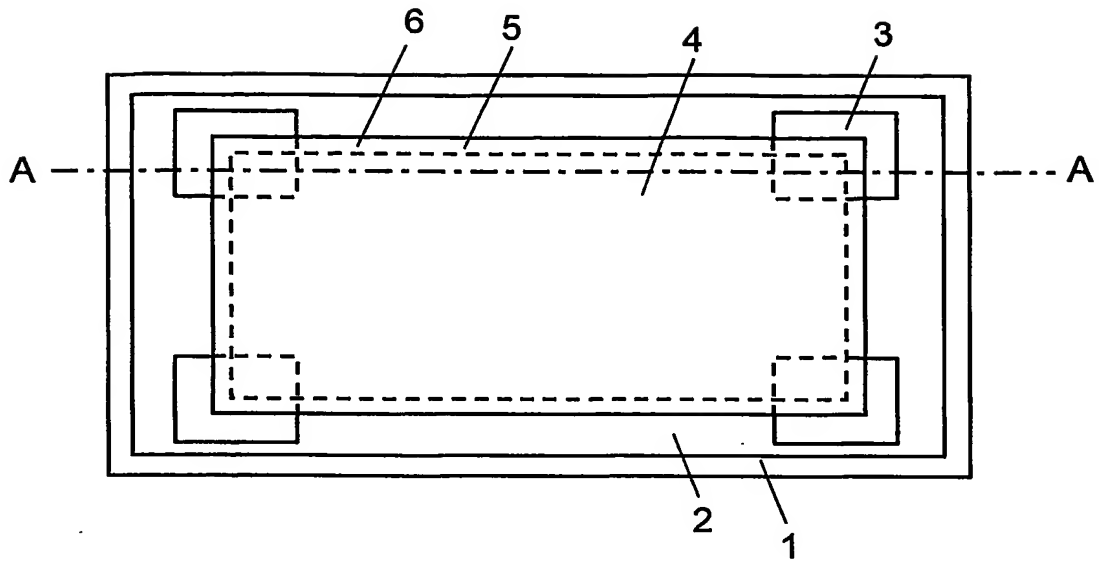
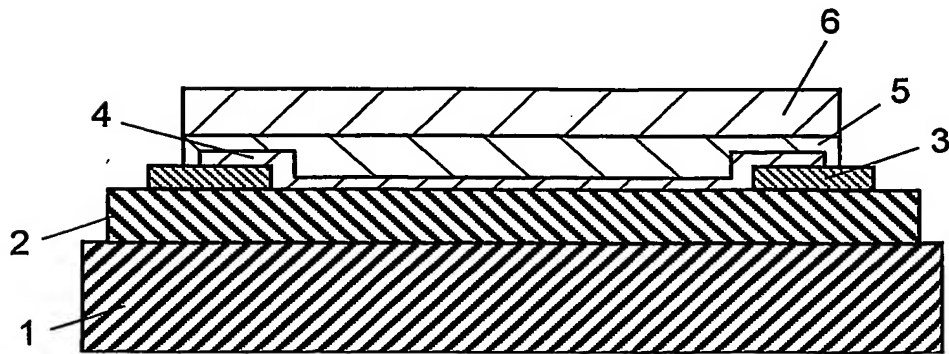


FIG. 1B



2/3

FIG. 2

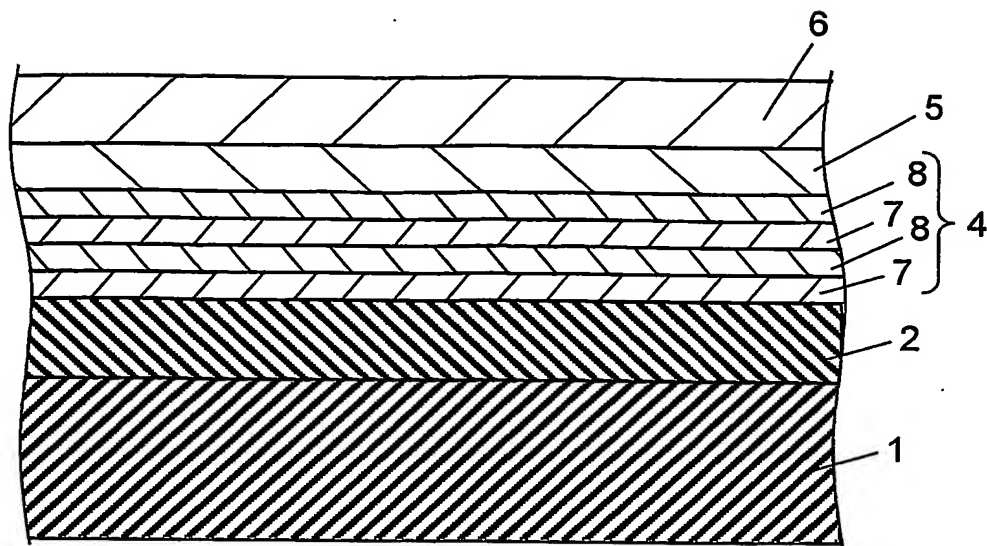
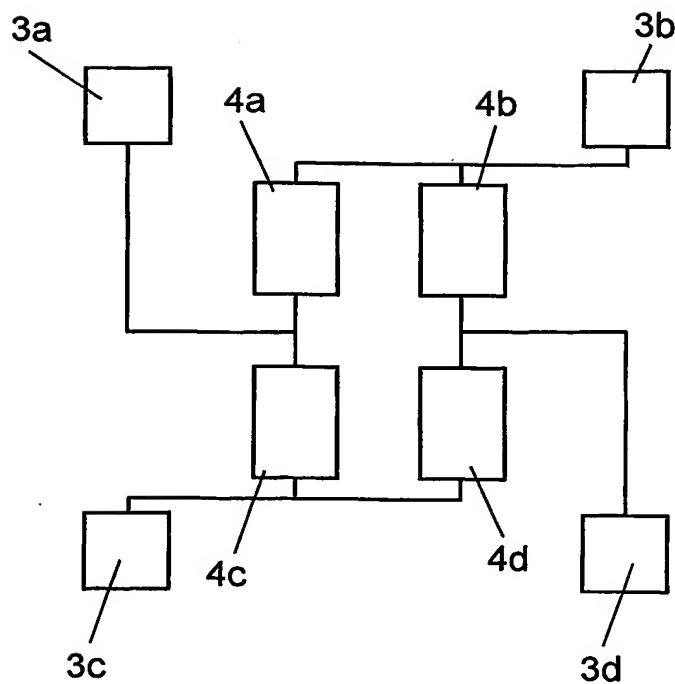


FIG. 3



3/3

図面の参照符号の一覧表

- 1 基板
- 2 ガラス層
- 3, 3 a, 3 b, 3 c, 3 d 取出し電極
- 4, 4 a, 4 b, 4 c, 4 d 金属人工格子膜
- 5 第1の保護膜
- 6 第2の保護膜
- 7 磁性薄膜
- 8 金属非磁性薄膜

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11687

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L43/08, H01L43/12, G01R33/09, G11B5/39

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L43/08, H01L43/12, G01R33/09, G11B5/39

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 4-35076 A (Kabushiki Kaisha FMC), 02 May, 1992 (02.05.92), Full text (Family: none)	3-5, 8-10, 16 1, 2, 6, 7, 11-15, 17
Y A	JP 57-95687 A (Hitachi, Ltd.), 14 June, 1982 (14.06.82), Full text (Family: none)	3-5, 8-10, 16 1, 2, 6, 7, 11-15, 17
Y	JP 8-8473 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 12 January, 1996 (12.01.96), Full text (Family: none)	3-5, 8-10, 16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
05 January, 2004 (05.01.04)

Date of mailing of the international search report
20 January, 2004 (20.01.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11687

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5930085 A (FUJITSU LTD.), 27 July, 1999 (27.07.99), Full text & JP 8-83937 A & DE 19528245 A1 & DE 19549709 A1 & KR 238912 B1	3-5, 8-10, 16
Y	JP 10-125974 A (Mitsubishi Materials Corp.), 15 May, 1998 (15.05.98), Full text & DE 19737128 A1	10
Y	JP 2001-274477 A (Yamaha Corp.), 05 October, 2001 (05.10.01), Full text (Family: none)	16
Y	JP 5-21863 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 29 January, 1993 (29.01.93), Full text (Family: none)	16
A	JP 5-335653 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 17 December, 1993 (17.12.93), Full text (Family: none)	11, 12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ H01L43/08, H01L43/12, G01R33/09, G11B5/39

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ H01L43/08, H01L43/12, G01R33/09, G11B5/39

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 4-35076 A(株式会社エフ・エム・シー)02.05.1992, 全文 (ファミリーなし)	3-5, 8-10, 16 1, 2, 6, 7, 11-15, 17
Y A	JP 57-95687 A(株式会社日立製作所)14.06.1982, 全文 (ファミリーなし)	3-5, 8-10, 16 1, 2, 6, 7, 11-15, 17
Y	JP 8-8473 A(松下電器産業株式会社)12.01.1996, 全文 (ファミリーなし)	3-5, 8-10, 16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 05.01.2004

国際調査報告の発送日 20.1.2004

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
栗野 正明

4M 9353

電話番号 03-3581-1101 内線 3462

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 5930085 A(FUJITSU LIMITED) 27. 07. 1999, 全文 &JP 8-83937 A&DE 19528245 A1&DE 19549709 A1&KR 238912 B1	3-5, 8-10, 16
Y	JP 10-125974 A(三菱マテリアル株式会社) 15. 05. 1998, 全文 &DE 19737128 A1	10
Y	JP 2001-274477 A(ヤマハ株式会社) 05. 10. 2001, 全文 (ファミリーなし)	16
Y	JP 5-21863 A(松下電器産業株式会社) 29. 01. 1993, 全文 (ファミリーなし)	16
A	JP 5-335653 A(松下電器産業株式会社) 17. 12. 1993, 全文 (ファミリーなし)	11, 12